

Diskussion zur Quecksilber-Methodik

Anläßlich der 6. Sitzung des FAO/WHO Codex Komitees "Analysenmethoden", die vom 25. bis 26.1.1971 in Bonn-Bad Godesberg stattfand (vgl. vorstehenden Bericht), wurde u. a. aus Gründen der Aktualität der Tagesordnungspunkt 16 "Metallische Kontaminanten" bereits vor den eigentlichen produktbezogenen Methoden behandelt.

Eine besonders eingehende Diskussion ergab sich zur Methodik der Quecksilber-Analytik im Konzentrationsbereich unter 1 mg/kg (ppm). Dabei muß vorausgeschickt werden, daß im Rahmen einer weltweiten Bestandsaufnahme der Kontamination von Lebensmitteln durch Biozide das Quecksilber, das u. a. über industrielle Abwässer in die Nahrungskette des Meeres gelangen kann, neuerdings besondere Aktualität durch den Befund in einer Thunfisch-Konserve erhielt, die an der New York State University untersucht wurde. Das im Rahmen eines Interviews am 3.12.1970 mitgeteilte Ergebnis löste erst in den USA und anschließend in Europa - auch in der BRD - eine z. T. dramatische Pressekampagne aus. Die Food and Drug Administration (FDA) der USA veranlaßte daraufhin eine verstärkte Untersuchung von Thunfischkonserven. Das Ergebnis aus 138 geprüften Partien wurde am 15.12.1970 auf einer Pressekonferenz bekanntgegeben und gleichzeitig eine vorläufige Sicherheitsgrenze von 0,5 ppm Quecksilber (0,5 mg/kg) genannt. Außerdem wurde festgestellt, daß die Befunde als noch keine akute Gefährdung der Bevölkerung zu werten sind, sondern im Sinne einer möglichen zukünftigen Gefährdung, wenn nicht weltweite Maßnahmen zur Ausschaltung der Kontaminationsursachen ergriffen werden. Durch den Ausbau einer ständigen Kontrolle und Bestandsaufnahme sowie durch entsprechende Auflagen an die Industrie werden von offizieller Seite alle erdenklichen Maßnahmen zum Schutze der Bevölkerung getroffen.

In der BRD ist 1967/1968 eine wissenschaftliche Bestandsaufnahme - an der die Bundesforschungsanstalt für Fischerei beteiligt ist - eingeleitet worden. Auch die Lebensmittelkontrolle hat neuerdings die Überprüfung der Lebensmittel auf Quecksilber in ihr Überwachungsprogramm aufgenommen. In Anbetracht der Problematik der analytischen Erfassung so kleiner Mengen organisch inkorporierter Quecksilber-Konzentrationen ($0,5 \text{ mg/kg} = 0,00005 \text{ g in } 100 \text{ g Lebensmittel}$) wurde die Festlegung einer gesicherten Methodik besonders vordringlich.

Auf der o. a. Methoden-Konferenz wurde von der für "metallische Kontaminanten" federführenden kanadischen Delegation ein Arbeitspapier (CX/MAS/70/C/2) mit einer Zusammenstellung der in Betracht kommenden Analysenmethoden vorgelegt und kommentiert. Danach kommt als durch Ringversuche gesicherte Referenz-

methode vorerst nur die colorimetrische Dithizon-Methode in Betracht, vor allem die von der Association of Official Analytical Chemists in Methods of Analysis, AOAC, Nr. 24.058 - 24.065 (1965) vorgeschlagene Arbeitsvorschrift.

Im Hinblick auf die von der FDA empfohlenen niedrigen Grenzwerte ist die Anwendbarkeit dieser und anderer Dithizon-Methoden jedoch begrenzt, da als untere Nachweisgrenze etwa 1 mg/kg als gesichert anzugeben ist.

Als Methoden der Wahl werden die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) - die allerdings einen sehr kostspieligen apparativen Aufwand voraussetzt - und vor allem die Atom-Absorptions-Spektralanalyse (AAS) genannt. Letztere arbeitet entweder direkt durch Versprühen der aufgeschlossenen Probe in der Flamme oder flammenlos (cold vapour) mit einer Spezial-Graphit-Küvette - was wegen der Flüchtigkeit des Quecksilbers (Hg) vorteilhaft ist -. Als Nachweisgrenze der AAS-Methode wird 0,01 mg/kg angegeben. Wegen der geringen Gehalte und der Flüchtigkeit des Hg sowie der Störanfälligkeit durch metallische Begleitstoffe ist ein sehr schonendes Aufschluß-, Anreicherungs- und Isolierungsverfahren erforderlich. Deshalb stellt die Aufbereitung der Proben das entscheidende Problem aller Hg-Methoden dar. Das von der AOAC empfohlene Naßveraschungsverfahren arbeitet mit Schwefel-/Salpetersäure unter Zusatz von Katalysatoren (Oxidationsvermittler) wie Permanganat oder Vanadiumpentoxid. Von mehreren Delegationen wurde darauf hingewiesen, daß die Überprüfung dieser Naßveraschungsmethode eine Reihe möglicher Fehlerquellen aufzeige. Nach vergleichenden Untersuchungen der Niederländer wurden bei einer Naßveraschungsmethode mit Wasserstoffperoxid wesentlich besser reproduzierbare Ergebnisse erzielt.

Unterz. weist auf entsprechende Erfahrungen aus den Untersuchungen des Isotopenlaboratoriums der Bundesforschungsanstalt für Fischerei hin; bei Fisch könne danach auf einen Zusatz von metallischen Katalysatoren verzichtet werden (Untersuchungen laufen seit 1968, Veröffentlichung in Kürze; vgl. W. MUNDT in Jahresbericht 1969 der BFA für Fischerei, S. 109).

Insbesondere von japanischer Seite wird darauf hingewiesen, daß vor allem das organisch gebundene Hg ("Methylquecksilber") aus toxikologischer Sicht zu beachten sei. (Eine gaschromatische Methode zur getrennten Bestimmung wurde Unterz. aufgrund einer persönlichen Rücksprache über die japanische Botschaft zugänglich gemacht).

Der anwesende Leiter der AOAC, Mr. HORWITZ, berichtete über die in den USA an 17 Instituten laufenden Ringversuche, die im Hinblick auf das Aufschlußverfahren noch nicht abgeschlossen seien.

Zusammenfassend wurde festgestellt, daß für den kritischen Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1 mg/kg vor Abschluß von Ringversuchen noch keine verbindliche Quecksilber-Methode empfohlen werden kann. Der Vorsitzende, Prof. FRANCK, ersuchte die Delegationsleiter aller Nationen sehr eindringlich, zu veranlassen, daß alle maßgebenden Untersuchungsstellen möglichst umgehend ihre Kommentare und Vorschläge, insbesondere zur Aufschluß-Methodik, der federführenden kanadischen Delegation zur Verfügung stellen, damit diese bei den erweiterten Ringversuchen berücksichtigt werden können. Sobald konkrete Ergebnisse vorliegen, sollen von der FAO entsprechende Methoden-Empfehlungen an alle Delegationen weitergeleitet werden.

Im Rahmen von Besprechungen mit Delegationsmitgliedern verschiedener Länder wurde u. a. festgestellt, daß die Erfassung der Hg-Kontamination von Lebensmitteln sich noch im Anfangsstadium einer Bestandsaufnahme befindet, d. h. daß die biologischen Grenzwerte, ihre Streuung und deren Herkunft noch nicht ausreichend erforscht sind. Bevor nicht eine eingehendere Bestandsaufnahme in allen Lebensmittelbereichen und Ergebnisse toxikologischer Prüfungen vorliegen, sei es problematisch, verbindliche Grenzwerte festzulegen. Nach vorliegenden offiziellen Verlautbarungen (USA, England, Japan) bestehe aufgrund der bisherigen Befunde kein Anlaß, den Handel mit Thunfischen oder anderen Lebensmitteln einzuschränken. Gegenwärtige Maßnahmen sind in Richtung des Ausbaues einer ständigen Kontrolle der Lebensmittel auf Biozide erforderlich sowie vor allem zur Ausschaltung einer weiteren Kontamination der Umwelt. Dabei ist eine zentrale Auswertung aller Befunde empfehlenswert. Bei der Beurteilung von Ergebnissen ist auch der derzeit noch bestehende Unsicherheitsfaktor der Methodik zu berücksichtigen.

Im Rahmen von Besprechungen am Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten sowie in der Arbeitsgruppe Umweltforschung der Bundesforschungsanstalt für Fischerei, an der das Institut für Küsten- und Binnenfischerei, das Isotopenlaboratorium und das Institut für Biochemie und Technologie mitwirken, wurden die Ergebnisse dieses Teils der Konferenz sowie die damit zusammenhängenden Fragen eingehend diskutiert.

Diese Konferenz wird sicher zu einer Intensivierung und Koordinierung der wissenschaftlichen Bearbeitung der mit dem Umweltschutz zusammenhängenden Aufgaben beitragen.

N. Antonacopoulos
Institut für Biochemie und Technologie
Hamburg